



## BAB II

### SELEKSI DAN URAIAN PROSES

#### 2.1. Macam Proses

Secara umum, ada 4 macam proses pembuatan asam oksalat dengan bahan dasar yang berbeda, yaitu:

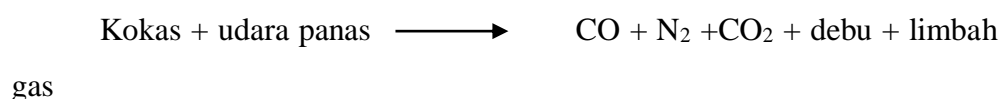
1. Sintesis dari Natrium Format
2. Fermentasi glukosa
3. Peleburan alkali
4. Oksidasi karbohidrat dengan  $\text{HNO}_3$

##### 2.1.1. Sintesis Dari Natrium Format

Pada proses pembuatan asam oksalat dari natrium format ini, bahan yang dipakai adalah  $\text{CO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dan  $\text{NaOH}$ . Proses utama pembuatan asam oksalat meliputi:

- Pembuatan, pemurnian dan pengempaan gas

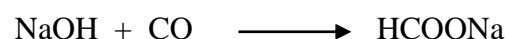
Udara panas direaksikan dengan kokas membentuk gas batubara, yang memiliki komponen utama  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , debu dan limbah gas lainnya.



Selanjutnya gas batubara dimurnikan ( $\text{CO}$  dan  $\text{N}_2$ ), dikeringkan dan dikempa.

- Proses sintesa

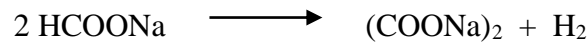
Gas  $\text{CO}$  bertekanan direaksikan dengan larutan  $\text{NaOH}$  pada suhu  $200^\circ\text{C}$  menjadi natrium format  $\text{HCOONa}$ .



- Proses Dehidrogenasi

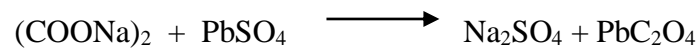


HCOONa diurai menjadi  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan gas hidrogen dengan reaksi sebagai berikut :



- Proses pengolahan plumbite

Timbal sulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) bereaksi dengan  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  menghasilkan natrium sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dan timbal oksalat ( $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ) yang tidak larut.



Melalui pencucian dengan air, maka  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  akan terpisahkan.

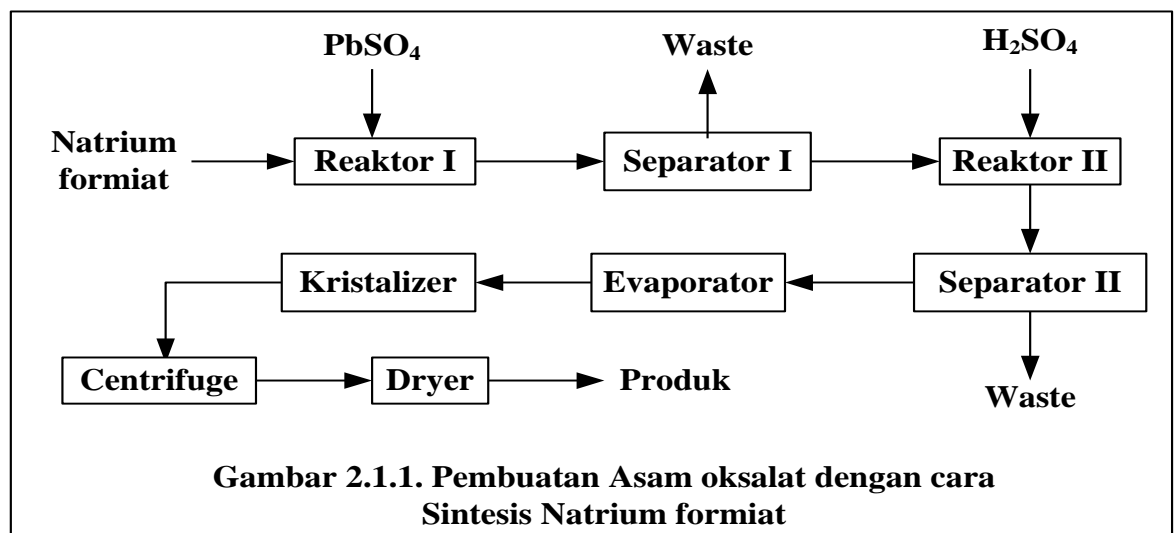
- Proses pengasaman

Dalam proses pengasaman,  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  bereaksi dengan asam sulfat membentuk asam oksalat  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan  $\text{PbSO}_4$  yang tidak larut.



- Pengkristalan dan pengeringan  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

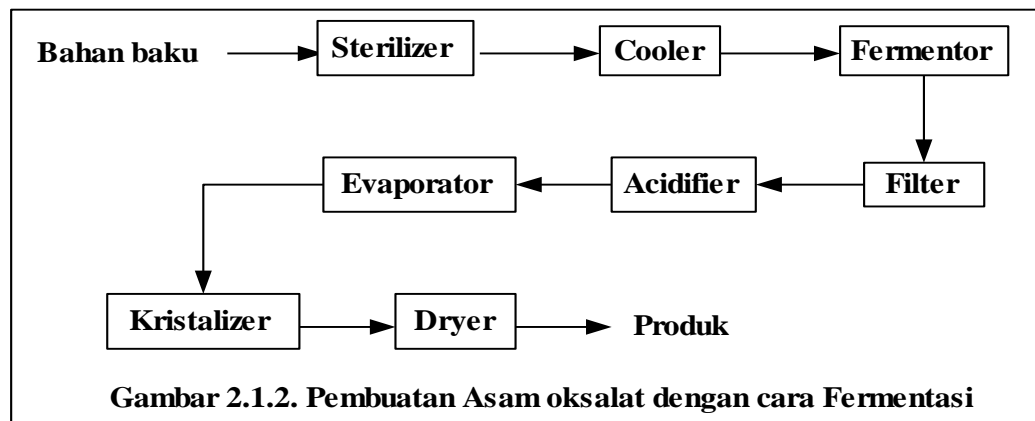
Larutan asam oksalat dipanaskan, diuapkan dan diembunkan untuk menghasilkan kristal asam oksalat.



### 2.1.2. Fermentasi Glukosa



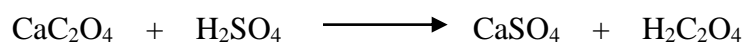
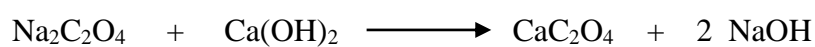
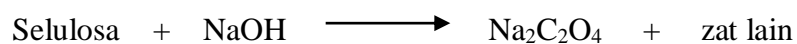
Proses ini menggunakan jamur untuk menguraikan glukosa menjadi asam oksalat. Jamur yang digunakan pada proses ini adalah *Aspergillus niger* yang beroperasi optimum pada pH 4,5. Produk yang diperoleh kemudian disaring, diasamkan, dan dihilangkan warnanya. Setelah itu, produk dinaikkan konsentrasinya dengan evaporator dan hasilnya dikristalkan. Hasil dari pengkristalan dikeringkan untuk meminimalkan kadar air dalam produk. Yield asam oksalat tergantung dari nutrient (nitrogen) yang ditambahkan.



### 2.1.3. Peleburan Alkali

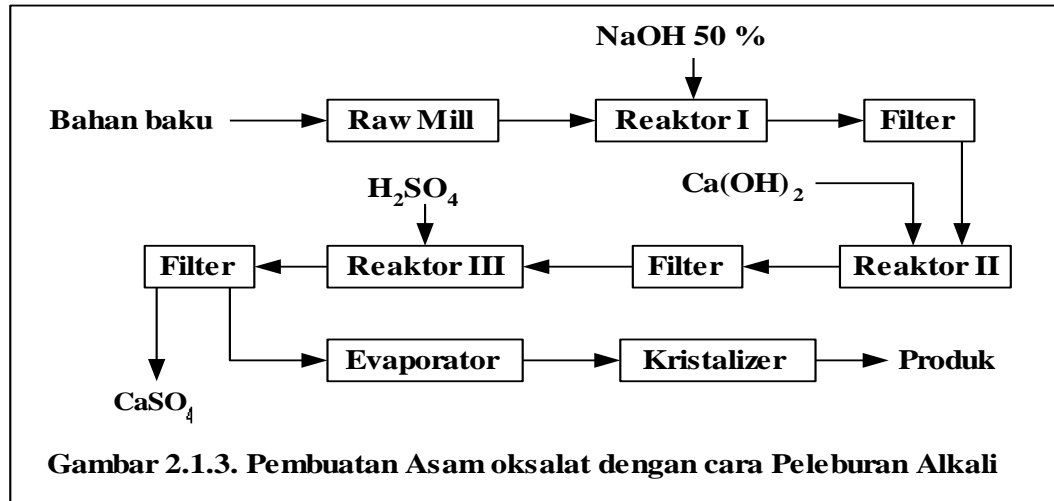
Proses ini menggunakan bahan baku berupa bahan yang mengandung selulosa tinggi, misal serbuk gergaji, sekam, tongkol jagung, dan lain-lain. Bahan ini dilebur dengan sodium hidroksida dan/atau potasium hidroksida pada suhu 240 – 285 °C. Produk yang diperoleh direaksikan dengan kapur untuk mengikat oksalat dengan kalsium. Produk ini kemudian direaksikan dengan asam sulfat untuk membentuk asam oksalat.

Reaksi-reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:





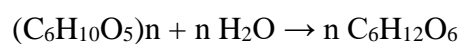
Konversi yang diperoleh dari proses ini kurang dari 45 % dengan kemurnian produk sebesar 60 %.



Gambar 2.1.3. Pembuatan Asam oksalat dengan cara Peleburan Alkali

#### 2.1.4. Oksidasi Karbohidrat Dengan $\text{HNO}_3$

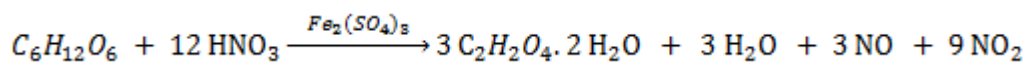
Cara ini ditemukan oleh Scheele pada tahun 1776. Karbohidrat yang dapat digunakan pada proses ini antara lain : gula, glukosa, fruktosa, maizena, pati gandum, pati kentang, tapioka, molasses, dan lain-lain. Karbohidrat dihidrolisis terlebih dahulu untuk mendapatkan glukosa dengan reaksi:



starch

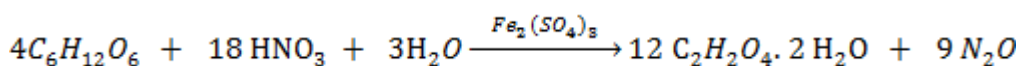
glukosa

Glukosa yang diperoleh dicampurkan dengan larutan induk asam oksalat yang mengandung  $\pm 50\%$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  dan kemudian direaksikan dengan  $\text{HNO}_3$  menggunakan katalis  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Reaksi yang terjadi pada tahap ini adalah :

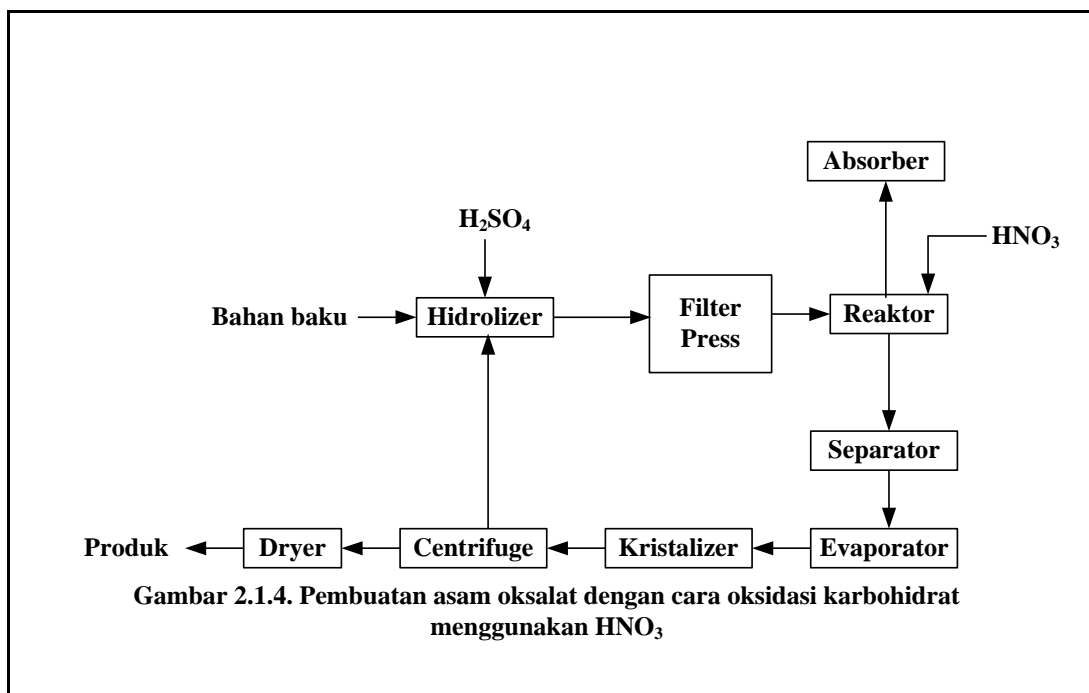


Glukosa

Asam oksalat dihidrat



Dalam pembuatan asam oksalat dengan proses ini, bahan dasar yang digunakan mengandung pati  $\pm 50\%$ . Setelah didapatkan produk asam oksalat dihydrate, dilakukan penyaringan, pemisahan, dan pengkristalan. Konsentrasi asam oksalat yang dihasilkan mencapai 99 % sedangkan yield dapat mencapai 95 - 97 %. Proses pembuatan asam oksalat dengan metode ini dapat dilakukan secara *batch* maupun kontinyu (Kirk-Othmer, hal 621).



## 2.2. Seleksi Proses



**Tabel 2.1. Perbandingan Proses**

Parameter	Macam Proses			
	Proses natrium formiat	Fermentasi	Peleburan dengan alkali	Oksidasi dengan asam nitrat
Bahan baku	HCOONa	Gula	Selulosa	Glukosa
Katalis	-	-	-	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Suhu Reaktor	380 °C	-	285 °C	75 °C
Tekanan Reaktor	1 atm	1 atm	1 atm	1 atm
Kemurnian	50 %	-	60 %	99 %
Yield	-	-	< 45 %	95 – 97 %

Berdasarkan aspek-aspek di atas, maka pada pembuatan asam oksalat ini dipilih proses oksidasi dengan asam nitrat berdasarkan pertimbangan-pertimbangan sebagai berikut:

- Teknik proses pembuatan paling ekonomis. (*Kirk Othmer*, hal 621)
- Suhu operasi yang digunakan relatif rendah sehingga tidak diperlukan kalor yang tinggi.
- Yield dan kemurnian produk yang dihasilkan relatif tinggi.

## II. 3 Uraian Proses

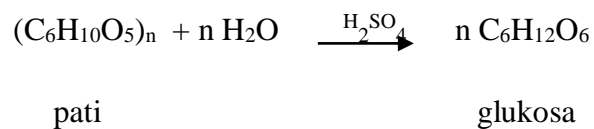
### II.3.1 Tahap Persiapan Bahan Baku



Bahan baku molasses disimpan dalam tangki penyimpanan. Kapasitas tangki dibuat untuk persiapan persediaan molasses selama 15 hari dengan kondisi operasi pada suhu kamar dan jumlah tangki penyimpanan molasses ada 1 buah. Sebelum direaksikan, molasses dihidrolisis terlebih dahulu dalam tangki hidrolisa untuk mendapatkan monosakarida ( $C_6H_{12}O_6$ ). Produk yang di dapat dipisahkan dari impuritasnya dengan Filter Press. Setelah itu produk yang telah murni tersebut dipompa ke dalam reaktor untuk direaksikan dengan asam nitrat.

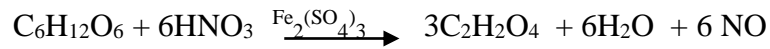
### II.3.2 Tahap Reaksi

Pada tangki hidrolisa terjadi reaksi perubahan pati/karbohidrat menjadi glukosa. Reaksi ini berlangsung pada suhu 80 °C dengan waktu reaksi 6 jam pada tekanan 1 atm (Keyes and Faith, hal 553). Adapun reaksinya adalah sebagai berikut :



Hidrolisa karbohidrat (starch ~ pati) berlangsung pada kondisi asam dengan penambahan  $H_2SO_4$  dari tangki penyimpanan yang berfungsi sebagai katalis. Produk hidrolisa berupa larutan glukosa, kemudian difiltrasi pada filter press untuk proses pemisahan cake dan filtrat berupa glukosa. Padatan yang terpisah kemudian diumpankan pada pengolahan limbah padat, sedangkan glukosa diumpankan pada reaktor.

Tujuan dari reaksi ini adalah untuk mengoksidasi glukosa yang terbentuk dari reaktor hidrolisa menjadi asam oksalat dengan menggunakan oksidator kuat asam nitrat ( $HNO_3$ ) di dalam reaktor oksidasi. Untuk mempercepat terjadinya reaksi oksidasi ini, ditambahkan katalisator fero sulfat  $Fe_2(SO_4)_3$ . Suhu operasi pada reaktor oksidasi ini adalah 75 °C dan tekanan 1 atm (Kirk Othmer, hal 457). Adapun reaksi oksidasi yang terjadi adalah sebagai berikut



Glukosa

Asam oksalat

Reaksi yang terjadi pada reaktor oksidasi adalah reaksi eksoterm, sehingga selama penambahan asam nitrat 65% dialirkan melalui jacket reaktor steam untuk meningkatkan panas yang terbentuk selama reaksi. Yield sebesar 95-97 %. Hasil reaktor berupa asam oksalat yang berbentuk *slurry*. *Slurry* yang berupa asam oksalat dialirkan ke dalam centrifuge 1 untuk memisahkan katalis dari larutan induk.

### II.3.2 Tahap Pemisahan dan Pemurnian

Larutan asam oksalat dari reaktor yang telah dipisahkan katalisnya dialirkan ke evaporator untuk dipekatkan sampai kadar asam oksalat 50% *Slurry* selanjutnya dikristalkan dengan cara menurunkan suhunya menjadi 30 °C menggunakan air pendingin yang melewati jaket pada tangki kristaliser. Kristal yang terbentuk kemudian dipisahkan dari larutan induk dengan menggunakan centrifuge 2 dan filtrat yang diperoleh di-*recycle* ke dalam evaporator.

Kristal yang terbentuk dimasukkan ke dalam rotary dryer, proses ini bertujuan untuk menghilangkan moisture yang masih terkandung didalam kristal asam oksalat *dehydrate*. Proses pengeringan kristal ini berlangsung didalam rotary dryer dengan suhu operasi 100 °C dengan bantuan udara panas secara counter-current (berlawanan arah) hasil akhir yang diperoleh adalah asam oksalat *dihydrate* dengan kemurnian 99,8%). (Kirk-Othmer, hal 621). Udara panas dihembuskan secara berlawanan arah, dimana udara panas dihembuskan melalui blower dan dipanaskan pada heater.

Udara panas dan padatan terikut kemudian diumpankan ke cyclone, dimana udara panas dibuang ke udara bebas, sedangkan padatan (kristal) tertangkap diumpankan secara bersamaan dengan produk kristal kering menuju cooling conveyor untuk proses pendinginan sampai pada suhu kamar 35 °C





dengan bantuan air pendingin yang dilewatkan melalui jaket pendingin pada screw conveyor.

### **II.3.3 Tahap Penanganan produk**

Produk yang telah dikeringkan kemudian diseragamkan ukurannya menggunakan ball mill (200 mesh). Produk akan disaring dalam vibrating screen, penyaringan ini dilakukan dengan tujuan agar produk kristal yang dihasilkan tidak lebih besar dari 200 mesh. Setelah proses pada vibrating screen, produk asam oksalat yang normal ditampung di silo dengan menggunakan bucket elevator sebagai produk akhir. Untuk produk yang tidak lolos dari vibrating screen dikembalikan lagi ke dalam ball mill untuk diproses kembali.